

校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20520091151420

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

**CdS-GR 和 CdS-CNT 纳米复合物上可见光催化制氢  
和有机染料降解以及磷钨杂多酸铯盐负载金催化剂  
上纤维素选择氧化制备葡萄糖酸的研究**

**Studies on CdS-GR and CdS-CNT nanocomposites for hydrogen  
evolution and organic dye degradation under visible-light, and on  
polyoxometalate-supported gold catalysts for selective conversion of  
cellulose into gluconic acid**

叶爱华

指导教师姓名: 王 野 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2012 年 6 月

论文答辩时间: 2012 年 6 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2012 年 6 月

A thesis submitted to Xiamen University for M. S. Degree

**Studies on CdS-GR and CdS-CNT nanocomposites for hydrogen evolution and organic dye degradation under visible-light, and on polyoxometalate-supported gold catalysts for selective conversion of cellulose into gluconic acid**

**By      Aihua Ye**

**Supervisor:    *Prof.*    Ye Wang**

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

June, 2012

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

摘 要.....	I
Abstract.....	III

## 第一章 绪论

1.1 能源与环境.....	1
1.1.1 能源问题.....	1
1.1.2 环境问题.....	2
1.1.3 发展趋势.....	2
1.2 太阳能.....	2
1.2.1 光催化的应用.....	3
1.2.2 光催化基本原理.....	3
1.2.3 提高电荷分离效率的方法.....	5
1.2.3.1 改变半导体晶相结构和粒子尺寸.....	5
1.2.3.2 负载助催化剂.....	6
1.2.3.3 半导体复合.....	7
1.2.3.4 碳-半导体复合.....	9
1.2.4 碳材料-半导体复合催化剂研究进展.....	9
1.2.4.1 AC-半导体复合材料.....	9
1.2.4.2 Fullerene-半导体复合材料.....	10
1.2.4.3 CNT-半导体复合材料.....	11
1.2.4.4 Graphene-半导体复合材料.....	12
1.3 生物质能.....	14
1.3.1 纤维素简介.....	14
1.3.2 纤维素类生物质的催化转化.....	15
1.3.2.1 纤维素类生物质多相催化水解.....	16
1.3.2.2 纤维素类生物质多相催化氧化.....	17

1.4 论文的构思和目的.....	18
1.4.1 可见光催化制氢及有机染料 MO 降解.....	18
1.4.2 纤维素选择氧化制备葡萄糖酸.....	19
1.5 论文的组成和概要.....	20
参考文献.....	21

## 第二章 CdS-GR 和 CdS-CNT 在可见光下制氢的研究

2.1 引言.....	27
2.2 实验部分.....	28
2.2.1 原料与试剂.....	28
2.2.2 CdS-GR 和 CdS-CNT 纳米复合材料的制备.....	29
2.2.2.1 Graphite oxide(GO)的制备.....	29
2.2.2.2 CdS-GR 和 CdS-CNT 的制备.....	29
2.2.3 光催化制氢反应.....	29
2.3 结果与讨论.....	30
2.3.1 CdS-GR 和 CdS-CNT 在可见光下制氢性能.....	30
2.3.2 可见光条件下催化剂制氢性能比较.....	32
2.3.3 CdS-GR 催化剂稳定性考察.....	33
2.4 本章小结.....	34
参考文献.....	35

## 第三章 CdS-GR 和 CdS-CNT 可见光下降解有机染料的研究

3.1 引言.....	37
3.2 实验部分.....	38
3.2.1 原料与试剂.....	38
3.2.2 有机染料 MO 光降解反应.....	38
3.2.3 荧光探针技术.....	38
3.2.4 总有机碳量(Total organic carbon, TOC)检测.....	39

3.3 结果与讨论 .....	39
3.3.1 CdS-GR 在可见光下降解有机染料 MO .....	39
3.3.2 CdS-CNT 在可见光下降解有机染料 MO.....	41
3.3.3 有机染料 MO 光降解反应机理研究.....	42
3.3.4 总有机碳量(TOC)检测.....	44
3.4 本章小结 .....	45
参考文献.....	46

## 第四章 CdS-GR 和 CdS-CNT 纳米复合材料的表征及构效关联

4.1 实验部分 .....	47
4.1.1 X-射线粉末衍射(XRD).....	47
4.1.2 X-射线光电子能谱(XPS) .....	47
4.1.3 透射电子显微镜(TEM) .....	47
4.1.4 紫外可见漫反射光谱(UV-vis).....	47
4.1.5 瞬时光电流(Transient Photocurrent Responses) .....	47
4.2 结果与讨论 .....	48
4.2.1 CdS-GR 和 CdS-CNT 纳米复合材料的结构特征.....	48
4.2.2 CdS-GR 和 CdS-CNT 纳米复合材料的瞬时光电流效应 .....	53
4.2.3 构效关联分析.....	54
4.3 本章小结 .....	55
参考文献.....	56

## 第五章 Keggin 结构磷钨杂多酸铯盐负载 Au 催化剂的制备与表征

5.1 引言 .....	57
5.2 实验部分 .....	58
5.2.1 原料与试剂 .....	58
5.2.2 催化剂的制备.....	58
5.2.1 Keggin 结构杂多金属氧酸盐的合成方法.....	58

5.2.2 负载型 Au 催化剂的制备 .....	59
5.3 催化剂的表征 .....	59
5.3.1 原子吸收分光光度计(AAS).....	59
5.3.2 透射电子显微镜(TEM).....	60
5.3.3 NH <sub>3</sub> -程序升温脱附(NH <sub>3</sub> -TPD).....	60
5.3.4 X 射线光电子能谱(XPS) .....	60
5.3.5 分散度与粒径关系和 H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> 滴定 .....	61
5.4 结果与讨论 .....	62
5.4.1 磷钨杂多酸铯盐中铯含量的测定.....	62
5.4.2 催化剂上 Au 粒子的尺寸 .....	63
5.4.2.1 1.0 wt% Au/Cs <sub>x</sub> H <sub>3.0-x</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ( <i>x</i> = 1.2-3.0)系列催化剂 .....	63
5.4.2.2 Au 粒子尺寸不同的 1.0 wt% Au/Cs <sub>2.2</sub> H <sub>0.8</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 催化剂 .	65
5.4.2.3 其它载体负载 Au 催化剂.....	68
5.4.3 1.0 wt% Au/Cs <sub>x</sub> H <sub>3.0-x</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ( <i>x</i> = 1.2-3.0)系列催化剂上 Au 物种的 价态表征 .....	70
5.4.4 1.0 wt% Au/Cs <sub>x</sub> H <sub>3.0-x</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ( <i>x</i> = 1.2-3.0)系列催化剂的酸性表征	70
5.5 本章小结.....	72
参考文献.....	73

## 第六章 Keggin 结构磷钨杂多酸铯盐负载 Au 催化纤维素转化制葡萄

### 糖酸

6.1 引言.....	75
6.2 实验部分 .....	76
6.2.1 原料与试剂 .....	76
6.2.2 催化反应 .....	76
6.2.2.1 催化剂性能评价 .....	76
6.2.2.2 催化反应产物分析 .....	77
6.3 结果与讨论 .....	78



6.3.1 纤维素的模型分子——纤维二糖的催化转化.....	78
6.3.1.1 固体酸负载纳米 Au 催化剂催化纤维二糖选择氧化反应性能 比较 .....	78
6.3.1.2 Au/Cs <sub>2.2</sub> H <sub>0.8</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 催化剂上 Au 的粒径对催化转化纤维二 糖选择氧化的反应性能的影响 .....	80
6.3.1.3 Au/Cs <sub>2.2</sub> H <sub>0.8</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 催化剂上葡萄糖氧化反应的结构敏感性 .....	82
6.3.1.4 Au/Cs <sub>1.2</sub> H <sub>1.8</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 催化剂转化纤维二糖的稳定性考察 ..	84
6.3.2 催化转化纤维素制葡萄糖酸.....	85
6.3.2.1 预处理纤维素 .....	85
6.3.2.2 负载型 Au 催化剂上选择氧化纤维素.....	86
6.3.2.3 Au/Cs <sub>1.2</sub> H <sub>1.8</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 催化剂转化纤维素的稳定性考察 .....	87
6.3.2.4 H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -Au/Cs <sub>3.0</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 催化剂反应性能.....	88
6.3.2.5 H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -Au/Cs <sub>3.0</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 催化剂重复使用性能.....	89
6.4 本章小结 .....	92
参考文献.....	93

## 第七章 结论

7.1 CdS-GR 和 CdS-CNT 可见光下制氢与 MO 降解.....	97
7.2 磷钨杂多酸铯盐负载金催化纤维素转化制葡萄糖酸.....	98
硕士期间发表论文目录 .....	100
致 谢 .....	101

厦门大学博硕士论文摘要库

# CONTENTS

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
----------------------------------	---

<b>Abstract</b> .....	III
-----------------------	-----

## Chapter 1. General Introduction

<b>1.1 Energy and Environment</b> .....	1
---	---

1.1.1 Energy Issues .....	1
---------------------------	---

1.1.2 Environmental Problems .....	2
------------------------------------	---

1.1.3 Development Tendency .....	2
----------------------------------	---

<b>1.2 Solar energy</b> .....	2
-------------------------------	---

1.2.1 Applications of Photocatalysis .....	3
--	---

1.2.2 Fundamental Mechanism of Photocatalysis .....	3
---	---

1.2.3 Approaches for Efficient Photogenerated Charge Separation .....	5
---	---

1.2.3.1 Modification of Crystal and Size of Semiconductor .....	5
---	---

1.2.3.2 Cocatalyst Loading .....	6
----------------------------------	---

1.2.3.3 Semiconductor Combinations .....	7
--	---

1.2.3.4 Carbon-Semiconductor Combinations.....	9
--	---

1.2.4 Research Progress in Carbon-Semiconductor Composites .....	9
--	---

1.2.4.1 AC-Semiconductor Composites .....	9
---	---

1.2.4.2 Fullerene-Semiconductor Composites .....	10
--	----

1.2.4.3 CNT-Semiconductor Composites .....	11
--	----

1.2.4.4 Graphene-Semiconductor Composites .....	12
---	----

<b>1.3 Biomass Energy</b> .....	14
---------------------------------	----

1.3.1 Cellulose .....	14
-----------------------	----

1.3.2 Catalytic Conversion of Cellulosic Compounds.....	15
---	----

1.3.2.1 Hydrolysis of Cellulosic Compounds .....	16
--	----

1.3.2.2 Oxidation of Cellulosic Compounds .....	17
---	----

<b>1.4 Objectives of this Thesis</b> .....	18
--	----

1.4.1 Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution and Organic Dye Degradation.....	18
1.4.2 Selective Oxidation of Cellulose to Gluconic Acid .....	19
<b>1.5 Outline of this Thesis .....</b>	<b>20</b>
<b>References .....</b>	<b>21</b>

## **Chapter 2. Visibe-Light-Driven Hydrogen Evolution over CdS-GR and CdS-CNT Nanocomposites**

<b>2.1 Introduction .....</b>	<b>27</b>
<b>2.2 Experimental.....</b>	<b>28</b>
2.2.1 Materials and Reagents.....	28
2.2.2 Preparation of CdS-GR and CdS-CNT Nanocomposites .....	29
2.2.2.1 Preparation of Graphite oxide(GO) .....	29
2.2.2.2 Preparation of CdS-GR and CdS-CNT Nanocomposites .....	29
2.2.3 Photocatalytic Reaction of Hydrogen Evolution .....	29
<b>2.3 Results and Discussion.....</b>	<b>30</b>
2.3.1 Photoatalytic Behaviors of CdS-GR Nanocomposites for Hydrogen Evolution under Visible Light.....	30
2.3.2 Photoatalytic Behaviors of CdS-CNT Nanocomposites for Hydrogen Evolution under Visible Light.....	32
2.3.3 Stability of CdS-GR Nanocomposites.....	33
<b>2.4 Conclusions .....</b>	<b>34</b>
<b>References .....</b>	<b>35</b>

## **Chapter 3. Visibe-Light-Driven Organic Dye Degradation over CdS-GR and CdS-CNT Nanocomposites**

<b>3.1 Introduction .....</b>	<b>37</b>
<b>3.2 Experimental.....</b>	<b>38</b>

3.2.1 Materials and Reagents.....	38
3.2.2 Photocatalytic Reaction of Methyl Orange (MO).....	38
3.2.3 Fluorescent Probe Technique .....	38
3.2.4 Total Organic Carbon (TOC) Value.....	39
<b>3.3 Results and Discussion .....</b>	<b>39</b>
3.3.1 Photoatalytic Behaviors of CdS-GR Nanocomposites for MO Degradation under Visible Light.....	39
3.3.2 Photoatalytic Behaviors of CdS-CNT Nanocomposites for MO Degradation under Visible Light.....	41
3.3.3 Reaction Mechanism of MO Photodegradation.....	42
3.3.4 TOC Values.....	44
<b>3.4 Conclusions .....</b>	<b>45</b>
<b>References .....</b>	<b>46</b>

## Chapter 4. Characterizations of CdS-GR and CdS-CNT Nano-composites and Structure-Performance Correlation

<b>4.1 Experimental.....</b>	<b>47</b>
4.1.1 XRD.....	47
4.1.2 XPS.....	47
4.1.3 TEM .....	47
4.1.4 UV-Vis .....	47
4.1.5 Transient Photocurrent Responses .....	47
<b>4.2 Results and Discussion .....</b>	<b>48</b>
4.2.1 Characterizations of CdS-GR and CdS-CNT Nanocomposites.....	48
4.2.2 Transient Photocurrent Responses for CdS-GR and CdS-CNT.....	53
4.2.3 Structure-Performance Correlation .....	54
<b>4.3 Conclusions .....</b>	<b>55</b>
<b>References .....</b>	<b>56</b>

# Chapter 5. Preparation and Characterization of Keggin-Type Polyoxometalates-Supported Gold Nanoparticles Catalysts

<b>5.1 Introduction .....</b>	<b>57</b>
<b>5.2 Experimental.....</b>	<b>58</b>
5.2.1 Materials and Reagents.....	58
5.2.2 Preparation of Catalysts.....	58
5.2.1 Preparation of Keggin-Type Cesium-Substituted Polyoxometalates .	58
5.2.2 Preparation of Polyoxometalates-Supported Au Nanoparaticles.....	59
<b>5.3 Characterization of Catalysts.....</b>	<b>59</b>
5.3.1 AAS .....	59
5.3.2 TEM.....	60
5.3.3 NH <sub>3</sub> -TPD .....	60
5.3.4 XPS.....	60
5.3.5 H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> Titiation .....	61
<b>5.4 Results and Discussion.....</b>	<b>62</b>
5.4.1 Results of AAS.....	62
5.4.2 The Sizes and Distributions of Au Particles .....	63
5.4.2.1 1.0 wt% Au/Cs <sub>x</sub> H <sub>3.0-x</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ( <i>x</i> = 1.2-3.0) Samples.....	63
5.4.2.2 Different Au Size of 1.0 wt% Au/Cs <sub>2.2</sub> H <sub>0.8</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>4</sub> .....	65
5.4.2.3 Au Particles Loaded on Various Supports.....	68
5.4.3 The Chemical State of Au Particles in 1.0 wt% Au/Cs <sub>x</sub> H <sub>3.0-x</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ( <i>x</i> = 1.2-3.0) .....	70
5.4.4 Acidities of 1.0 wt% Au/Cs <sub>x</sub> H <sub>3.0-x</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ( <i>x</i> = 1.2-3.0) .....	70
<b>5.5 Conclusions .....</b>	<b>72</b>
<b>References .....</b>	<b>73</b>

## Chapter 6. Selective Oxidation of Cellulose to Gluconic Acid Over Keggin-Type Polyoxometalates-Supported Gold Nanoparticles Catalysts

<b>6.1 Introduction .....</b>	<b>75</b>
<b>6.2 Experimental.....</b>	<b>76</b>
6.2.1 Materials and Reagents.....	76
6.2.2 Catalytic Reactions.....	76
6.2.2.1 Catalysts Performance Evalution .....	76
6.2.2.2 Analysis.....	77
<b>6.3 Results and Discussion.....</b>	<b>78</b>
6.3.1 Selective Oxidation of Cellobiose.....	78
6.3.1.1 Selective Oxidation of Cellobiose Over Au Nanoparticles Supported Catalysts .....	78
6.3.1.2 Effect of The Mean-Size of Au Nanoparticles on The Oxidative Conversion of Cellobiose with Au/Cs <sub>2.2</sub> H <sub>0.8</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> Catalytic .....	80
6.3.1.3 The Structure Sensitive of Oxidation of Glucose on Au/Cs <sub>2.2</sub> H <sub>0.8</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	82
6.3.1.4 Stability of Au/Cs <sub>1.2</sub> H <sub>1.8</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	84
6.3.2 Selective Oxidation of Cellulose.....	85
6.3.2.1 Pretreatment of Cellulose.....	85
6.3.2.2 Selective Oxidation of Cellulose Over Au Nanoparticles Supported Catalysts .....	86
6.3.2.3 Stability of Au/Cs <sub>1.2</sub> H <sub>1.8</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	87
6.3.3.4 Catalysts Performance of H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -Au/Cs <sub>3.0</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	88
6.3.2.5 Reuse of H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -Au/Cs <sub>3.0</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	89
<b>6.4 Conclusions .....</b>	<b>92</b>
<b>References .....</b>	<b>93</b>

## **Chapter 7. General Conclusions**

<b>7.1 Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution and Organic Dye Degradation</b>	
.....	97
<b>7.2 Selective Oxidation of Cellulose to Gluconic Acid</b>	
.....	98

<b>List of Publication</b>	.....	100
----------------------------	-------	-----

<b>Acknowledgements</b>	.....	101
-------------------------	-------	-----



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库